

# 化学镀镍液中次磷酸钠在线自动测试的研究\*

迟兰洲\*\* 胡文成 钟廉基

(电子科技大学应用化学系 成都 610054)

**【摘要】** 研究了化学镀镍工艺过程镀液中次磷酸钠浓度的在线自动测试,采用连续流动分光光度的原理研制成功了在线自动测试仪,通过对标准次磷酸钠溶液的测试得出了次磷酸钠浓度与入射光透过率对数关系的回归方程。通过对不同镀液的测试,该测试仪测试的标准偏差小于 2%,与化学分析方法相比的误差小于 4%,并可将测试时间缩短至 6 min,该测试系统完全适用于化学镀镍生产线上次磷酸钠的在线自动测试。

**关键词** 化学镀镍; 次磷酸钠; 浓度; 在线自动测试; 测试时间

**中图分类号** TQ153. 2

化学镀镍由于其优异的镀层性能可望在许多领域得到应用<sup>[1~3]</sup>。在化学镀镍的工艺过程中,镀液中还原剂次磷酸钠浓度对化学镀镍的镀速、镀层质量、镀液稳定性均有一定的影响。因此,在较短的时间内正确测试次磷酸钠的浓度,有利于控制在较小浓度范围内变化,以维持工艺过程的一致性<sup>[4]</sup>。

化学镀镍工艺过程的最大难点是在较短的时间内对镀液主要成分的测试,次磷酸钠浓度传统的分析方法采用化学分析方法:在酸性条件下,用过量的碘对次磷酸钠氧化,剩余的碘用硫酸钠进行反滴。该方法由于存在化学反应,分析的过程消耗时间较长,无法应用到化学镀镍生产工艺过程的在线自动测试上<sup>[5,6]</sup>。因此,化学镀镍镀液中次磷酸钠的补加一般是凭经验进行,难以保证工艺条件的一致性。我们采用连续流动分光光度的原理研制成功了化学镀镍工艺过程在线自动测试仪,该仪器能在 6 min 内完成对次磷酸钠的测试。

## 1 实验原理

### 1.1 次磷酸钠的测定原理

次磷酸根离子在可见光的范围内不发生吸收,可根据化学反应定量析出有色物质,通过对反应物的测定来确定次磷酸钠的浓度。实验用碘酸钾与次磷酸钠反应可定量地析出单质碘,然后测定碘的吸光度来测定次磷酸钠的浓度。反应方程为



### 1.2 在线流动测试仪的原理

取样器自动将 20μl 的化学镀镍溶液注入到流动的 0.1 M KIO<sub>3</sub> 溶液中, KIO<sub>3</sub> 溶液将样品带入反应器中,在 60℃ 的恒温条件下进行化学反应,并将反应析出的 I<sub>2</sub> 注入到比色皿,测定其透过率,测定取得的浓度信号经计算机处理,指挥执行机构控制对次磷酸钠的添加量。

1996 年 4 月 2 日收稿, 1996 年 5 月 2 日的修改定稿

\* 电子部预研基金资助项目

\*\* 男 57 岁 大学 教授

## 2 实验过程

### 2.1 标准溶液的配制

按工艺过程优化的配方,固定络合剂、表面活性剂等溶液中的含量,改变次磷酸钠的含量,配制不同的次磷酸钠的标准溶液,分别将 pH 值调节至 4.6~4.8。具体标准溶液中次磷酸钠的含量如表 1 所示。

表 1 标准溶液中次磷酸钠的含量

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
次磷酸钠 含量 $g \cdot l^{-1}$	15	17	19	21	23	25	27	29	31	33	35

### 2.2 标准溶液的测试

溶液流动系统分别用无水乙醇及去离子水清洗后,通入纯水,打开记录仪(或用计算机显示),调零及调节光透过率为 100%,按仪器程序自动测试,由记录仪记录系统入射光的透过率,每个标样平行检测三次。标准溶液的测定次序应由低浓度到高浓度进行,这样可免去两个标样间的清洗步骤。测定完毕后,流动系统用纯水清洗。

### 2.3 化学镀镍溶液的测试

分别将化学镀镍溶液用测试仪和化学分析方法对其中的次磷酸钠进行三次平行实验,以验证该仪器测试的可行性。

## 3 实验结果

### 3.1 标准溶液中次磷酸钠的测试结果

对于标准的化学镀镍溶液,不同的次磷酸钠浓度对入射光的吸收不同,与之对应的透过率也将发生变化。标准溶液中次磷酸钠的测试结果如表 2 所示。

表 2 标准溶液中次磷酸钠的测试结果

编号	次磷酸钠浓度 $g \cdot l^{-1}$	入射光的透过率 $I_a / (\%)$				吸光度 $D$
		1	2	3	平均值	
1	15	75.0	75.0	74.5	74.8	0.126
2	17	71.5	71.5	71.5	71.5	0.146
3	19	67.0	68.5	68.5	68.0	0.167
4	21	65.0	65.5	65.5	65.3	0.185
5	23	63.0	62.0	62.0	62.3	0.206
6	25	59.0	60.0	59.0	59.3	0.227
7	27	56.0	57.0	56.5	56.5	0.248
8	29	54.5	54.0	53.5	54.0	0.268
9	31	51.0	50.0	50.0	50.3	0.298
10	33	48.0	48.0	48.0	48.0	0.319
11	35	45.0	45.0	45.0	45.0	0.347

将不同的次磷酸钠浓度同与之对应的  $D$  的数据进行线性回归,得出了  $D$  与次磷酸钠浓度  $C_{H_2PO_2^-}$  的关系

$$D = 0.0102C_{H_2PO_2^-} - 0.0278$$

该回归方程的相关系数为 0.979,置信度大于 97.5%。

### 3.2 待测次磷酸钠溶液的测试

#### 3.2.1 测试仪的测试结果

待测化学镀镍溶液中次磷酸钠浓度的测试结果如表 3 所示。

表 3 测试仪测定结果

待测液编号	实验号	$I_a / (%)$	吸光度 $D$	次磷酸钠浓度 $/g \cdot l^{-1}$	平均值 $/g \cdot l^{-1}$	标准偏差 $/(%)$
1	1	52	0.248	30.57	30.04	1.52
	2	53	0.276	29.78		
	3	53	0.276	29.78		
2	1	46	0.337	35.76	34.42	3.44
	2	48	0.319	34.00		
	3	48.5	0.314	33.51		

#### 3.2.2 化学分析结果

待测化学镀镍溶液中次磷酸钠含量用化学分析方法的结果如表 4 所示。

表 4 化学分析方法测试结果

待测液编号	实验号	次磷酸钠浓度 $/g \cdot l^{-1}$	平均值 $/g \cdot l^{-1}$	标准差 $/(%)$
1	1	29.65	29.45	0.695
	2	29.34		
	3	29.34		
2	1	33.07	33.34	0.720
	2	33.53		
	3	33.42		

从表 2~4 可以看出,采用化学镀镍在线自动测试仪对次磷酸钠的测试与化学分析方法相比,其标准偏差稍大,若以化学分析方法作为标准,在线自动测试仪的测试误差为 2.76%,在 3% 以内。从实验结果可以看出,化学镀镍在线自动测试仪完全可适用于化学镀镍生产线上次磷酸钠的自动测试。

## 4 结 论

化学镀镍在线自动测试仪可用于化学镀镍溶液中次磷酸钠浓度的测定,经过大量实验,可得出以下结论:

- 1) 化学镀镍溶液中次磷酸钠的测定时间可在 6 min 以内完成;
- 2) 测试过程全自动进行,并可联机处理;
- 3) 使用该测试仪测试化学镀镍溶液,得出了次磷酸钠浓度与吸光度  $D$  的关系曲线的回归方程

$$D = 0.0102C_{H_2PO_2^-} - 0.0278$$

回归方程的相关系数与置信度均符合工艺要求;

- 4) 该方法测定的标准偏差在 2% 以内,与化学分析方法相比的误差在 4% 以内。

因此,化学镀镍在线自动测试仪完全可适用于化学镀镍生产线上次磷酸钠浓度的在线自动测试,以保证在化学镀镍溶液中次磷酸钠浓度的变化维持在较小的范围内。

### 参 考 文 献

- 1 Dubin Valery M. Electroless Ni-P deposition on silicon with Pd activation. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(5): 1 289~ 1 294
- 2 Georgiou G E, Bechtold P F. Selective electroless plated Ni contacts to CMOS junctions with CoSi<sub>2</sub>. Journal of the Electroless Society, 1991, 138(12): 3 618~ 3 624
- 3 Tracy Robet, Shawhan P, Gary J. Practical guide to using Ni-P electroless nickel coatings. Materials Performance, 1990, 29(7): 65~ 70
- 4 O'Grady J, Grimsly S J. Computer aided automatic process control of electroless nickel solution. Institute of Metal Finishing. Annual Technical Conference & Exhibition, 1989: 27
- 5 张永声,章兆兰.化学镀镍液的补充调整及再生方法.电镀与精饰, 1989, 11(1): 37~ 38
- 6 曾华梁.电镀工艺手册.北京:机械工业出版社, 1989

## Study on Atomic Analysis on Production Line of Sodium Hypophosphite During Plating Baths of Electroless Nickel Plating Process

Chi Lanzhou    Hu Wencheng    Zhong Lianji  
(Dept. of Appl. Chem., UEST of China    Chengdu    610054)

**Abstract** This paper studies the atomic analysis on the production line of sodium hypophosphite during plating baths of electroless nickel plating process. Using the principle of continuous flow spectrophotometry, the instrument of atomic analysis on production line is developed. The regression equation between the sodium hypophosphite concentration and the logarithm of incident light's transmittivity is obtained through the standard concentration of sodium hypophosphite being determined. The standard deviation of the instrument is less than 2% and the error comparing to the chemistic analytic method is less than 4%. The analytic time only takes 6 minutes. The instrument is suitable for the atomic analysis of sodium hypophosphite on electroless nickel plating production line.

**Key words** electroless nickel plating; sodium hypophosphite; concentration; atomic analysis on the production; analytic time

编辑 徐培红